

## ЛИТЕРАТУРА

1 Волконский Б.В. Минерализаторы в цементной промышленности / Б.В.Волконский, П.Ф. Коновалов, С.Д.Макашев.- М.: Издательство литературы по строительству, 1964.

2 Черкасов А.В. Использование плавикового шпата для увеличения цементной вращающейся печи/ А.В. Черкасов, С.А. Перескок.- Цемент и его применение.2014. - №7. – С. 24–25.

3 Сырьевая смесь для получения цементного клинкера: авт. свид. 697426 СССР, С04В7/02 Воробьев Н.И.; Мазуренко В.Д.; Карпиеня Н.Н.; Горбатенко Н.А.; Белорусский государственный институт им. С.М. Кирова. - № 2593077/29-33; заявл. 22.03.78; опубл.15.11.79// Бюл. № 42. - С. 3.

УДК 666.291

С.Л. Радченко, канд. техн. наук

И.И. Курило, канд. хим. наук

Ю.С. Радченко, канд. техн. наук

И.М. Жарский, канд. хим. наук

radchenko\_75@list.ru , (БГТУ, г. Минск)

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ**

Дезактивированные ванадиевые катализаторы являются отходами производства серной кислоты контактным способом. Усредненный элементный состав отработанных ванадиевых катализаторов типа сульфованадата на силикагеле, применяемых на ОАО «Гродно-Азот», представлен следующим образом, % (здесь и далее по тексту мас.%): V – 4,2 %, O – 43,4; Si – 18,9; C – 10,3; S – 10,2; K – 9,1; Na – 2,0; Al, Ca, Fe, Cu, Zn – менее 2. Такие отходы могут рассматриваться как техногенное сырье для производства керамических пигментов и декоративных строительных материалов [1, 2, 3].

В результате исследований, проведенных ранее [4], был разработан гидрометаллургический способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов, позволяющий выделять до 95 – 98 % ванадия. Предложен ряд способов применения полученных ванадийсодержащих продуктов, но до сих пор не исследованы возможные области использования твердых остатков после извлечения ванадийсодержащих компонентов.

Целью нашей работы является получение керамических пигментов с использованием продуктов переработки (твердых остатков после

выщелачивания ванадийсодержащих компонентов) дезактивированных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства.

Пигменты являются одной из составных частей керамических красок. От типа пигмента зависят цвет покрытия, его укрывистость, а также устойчивость к действию атмосферных факторов, световых воздействий, химических реагентов и высоких температур (1000°C и выше).

Керамические пигменты представляют собой окрашенные оксиды металлов и их сочетаний, алюминатов и силикатов типа шпинелей, виллемитов, гранатов, твердых растворов типа корундов, силлиманитов или прочных соединений фосфатов, молибдатов, вольфраматов и ванадатов. По цвету красители подразделяются на две группы: ахроматические и хроматические. К ахроматическим относятся белые, черные и серые пигменты различной степени светлости. Хроматические – это все цветные пигменты. Известны высокотемпературные керамические пигменты для глазурных покрытий, обжигаемых при температуре 1200–1300°C, и низкотемпературные – при температуре 900 – 1000 °C [5].

Анализ химического состава твердых остатков после выщелачивания ванадийсодержащих компонентов показал наличие следующих компонентов, %:  $\text{SiO}_2$  – 92,0;  $\text{SO}_3$  – 4,9;  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,1;  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 0,4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,6. Присутствие 92 % структурообразующего оксида  $\text{SiO}_2$  в их составе при дополнительной подшихтовке твердых остатков оксидом алюминия, позволило нам получить пигменты с кристаллической структурой муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

Известно [5], что оксид бора снижает температуру синтеза пигментов и оказывает положительное влияние на их хромофорные свойства: повышает чистоту цвета и интенсивность окраски. Поэтому в шихту для получения пигментов в качестве минерализатора вводили добавку борной кислоты в количестве 5% сверх 100%.

При изготовлении образцов исходные компоненты шихты (твердые остатки, оксид алюминия, ортоборную кислоту) дозировали весовым методом в необходимом соотношении согласно рецептуре. Шихту измельчали и смешивали сухим способом в фарфоровой ступке до полного прохождения через сито № 01. Обжиг пигмента осуществляли в муфельной печи при температуре 1150 и 1200 °C с выдержкой при максимальной температуре в течение одного часа, что способствует окончательному завершению процессов фазообразования кристаллической структуры пигментов.

Между дисперсным составом пигмента и его калористическими показателями существует качественная связь [5]. Повышение дисперсности пигмента способствует усилению насыщенности тона и яркости

краски, а также ведет к повышению реакционной способности пигмента при его взаимодействии с глазурью. Поэтому обожженные пигменты измельчали в фарфоровой ступке до остатка на сите №0063 не более 2 %.

Цветовую гамму разработанных пигментов оценивали визуально по шкале 1000-цветного атласа ВНИИ им. Д.И. Менделеева. В результате исследований были получены пигменты желтовато-кремового цвета.

Рентгенограммы синтезированных пигментов снимали на дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Излучение –  $\text{CuK}\alpha$ . Для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 2003 и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы «Bruker». С помощью РФА установили, что температуры обжига 1150 °C не достаточно для формирования кристаллической фазы муллита. В результате обжига при температуре 1200 °C получили полифазную структуру, состоящую из муллита, корунда, некоторого количества бората алюминия и оксида кремния.

Для расширения цветовой гаммы в состав пигментов дополнительно вводили хромофорные оксиды никеля, хрома, железа, кобальта, ванадия ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) в количестве от 5 до 10%. Полученные пигменты окрашены в синие, зеленые, серые и различных оттенков коричневые тона в зависимости от используемого хромофора. В фазовом составе всех разработанных пигментов присутствует муллит. В кобальтсодержащих пигментах образуется шпинель состава  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Таким образом, использование твердых остатков после извлечения ванадийсодержащих компонентов из отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства в качестве сырья для получения керамических пигментов позволило разработать пигмент желтовато-кремового цвета с кристаллической структурой муллита. Для расширения цветовой гаммы пигментов в шихту для их получения целесообразно дополнительно вводить красящие оксиды d-элементов, что позволяет получать пигменты синих, зеленых, серых и различных оттенков коричневого тонов. Разработанные пигменты можно использовать для получения подглазурных и надглазурных керамических красок, цветных глазурей.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Горбатенко В.В., Кауцман Е.Я. Керамические пигменты для строительной керамики // Стекло и керамика. – 2009. – № 9. – С. 3–7.

2 Радченко С.Л., Радченко Ю.С., Орехова С.Е. Получение глазурных покрытий на основе отработанных ванадиевых катализаторов // Стекло и керамика. – 2009. – №4. – С. 29 – 31.

3 Шинкарева Е.В., Кошевар В.Д., Жигалова О.Л., Зонов Ю.Г. Использование промышленных отходов при получении керамических пигментов // Стекло и керамика. – 2006. – № 12. – С. 26–28.

4 Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства: пат. № 17007 Республика Беларусь, МПК В01J 23/92, C01G 31/00 / С.Е. Орехова, Е.В. Крышилович, И.И. Курило, заявитель Белорусский гос. технол. ун-т. № а20110758, заявл. 02.06.2011: опубл. 28.02.2013.

5 Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. – М.: РИФ «Стройматериалы», 2009. – 224 с.